

## Комплексное изучение примесных центров в $\text{SrTiO}_3$ , легированном Mn, Co, Fe и Ni, с помощью XAFS-спектроскопии и расчетов из первых принципов

И.А. Случинская, А.И. Лебедев

Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия  
e-mail: irinasluch@gmail.com

Оксиды со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$  давно являются предметом интенсивных исследований [1]. Среди них большое внимание уделяется титанату стронция благодаря его структурным, оптическим и электрическим свойствам, которые широко используются на практике. Легирование  $\text{SrTiO}_3$  магнитными примесями  $3d$  элементов может позволить расширить его функциональные возможности за счет управления свойствами материала с помощью магнитного поля. В случае, когда магнитные примеси являются нецентральными,  $\text{SrTiO}_3$  может приобрести свойства мультиферроика, в котором сегнетоэлектрическое и магнитное состояния сосуществуют одновременно. Это возможно, если примесь входит в узел  $A$ , поскольку ионные радиусы всех  $3d$ -примесей намного меньше, чем у  $\text{Sr}$  [2,3]. Положение атома в кристаллической решетке и его локальное окружение могут существенно влиять на величину магнитного момента иона. Для атомов  $3d$  элементов, кроме того, характерна возможность существования их в нескольких зарядовых состояниях. Целью настоящей работы было изучение структурного положения и зарядового состояния возможных нецентральных примесей Mn, Fe, Co и Ni в  $\text{SrTiO}_3$ , полученных в различных условиях, методом XAFS-спектроскопии.

Образцы  $\text{SrTiO}_3$ , легированные Mn, Fe, Co и Ni с концентрацией примесей 2–3% и различным отклонением от стехиометрии, получались методом твердофазного синтеза и отжигались при 1100–1600°C. Запись спектров флуоресцентного EXAFS и XANES проводилась на источнике синхротронного излучения BESSY на станции KMC-2 на  $K$ -краях поглощения Mn, Fe, Co и Ni при 300 К. Спектры EXAFS обрабатывались традиционным способом с помощью широко используемого программного пакета IFEFFIT. Геометрия, магнитная и электронная структуры примесных центров рассчитывались из первых принципов с использованием пакета программ ABINIT в приближении  $\text{LDA}+U$  на 80-атомных ГЦК-сверхъядерках.

Рентгеновские исследования  $\text{SrTiO}_3$ , легированного Mn или Co, показали, что все образцы являются однофазными и имеют кубическую структуру при 300 К. Среди образцов  $\text{SrTiO}_3$ , легированных Ni или Fe, только образцы  $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$  и  $\text{Sr}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{TiO}_3$ , отожженные при 1500°C, оказались однофазными и имеющими кубическую структуру перовскита. Для других образцов на дифрактограммах наблюдались дополнительные рефлексы ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiTiO}_3$ , фаз Раддлсдена–Поппера  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ).

Анализ спектров XANES показал, что ионы Mn в  $\text{SrTiO}_3$  находятся в зарядовом состоянии +2 и +4, а ионы Co – в зарядовых состояниях +2 или +3, в зависимости от условий синтеза. В однофазном образце  $\text{SrTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$ , отожженном при 1500°C, зарядовое состояние никеля близко к +4. Также были определены зарядовые состояния Ni в двухфазных образцах. Для примеси Fe описанный способ определения зарядового состояния оказался не очень успешным: максимальный сдвиг края поглощения составлял ~0.5 eV, что было недостаточно для надежной идентификации зарядового состояния.

Для определения структурного положения примесей Mn, Fe, Co и Ni в  $\text{SrTiO}_3$  были проанализированы спектры EXAFS. При анализе данных и выборе структурных моделей учитывался параметр решетки, полученный из рентгеновских измерений, данные XANES, учитывалась возможность примесных атомов одновременно замещать атомы как в узлах  $A$ , так и узлах  $B$  структуры перовскита, в том числе, в разных зарядовых состояниях, а также результаты расчетов из первых принципов. Расчеты из первых принципов свойств различных структурных дефектов в легированном  $\text{SrTiO}_3$  использовались для определения

дефектов, для которых зарядовое состояние, локальное окружение, магнитные, электрические и оптические свойства согласуются с экспериментом.

Анализ спектров EXAFS показал, что примесные атомы Mn и Co могут одновременно входить в узлы A и B решетки SrTiO<sub>3</sub> в разных зарядовых состояниях, причем их количественное соотношение в этих узлах зависит от условий синтеза. Установлено, что примесные атомы Mn, замещающие атомы Ti, занимают центральные положения в решетке и находятся в зарядовом состоянии +4 ( $R_{\text{Mn-O}}=1.910$  Å, магнитный момент  $3\mu_B$ ). Примесные атомы Co, замещающие атомы Ti, также занимают центральные положения в решетке, находятся в зарядовом состоянии +3 и образуют комплексы с ближайшими вакансиями кислорода ( $R_{\text{Co-O}}=1.909$  Å, магнитный момент  $2\mu_B$ ). Напротив, атомы Mn и Co, замещающие атомы Sr, нецентральны, смещены из узлов решетки в направлении [100] на  $\sim 0.77$  Å и  $\sim 1.0$  Å, соответственно, и находятся в зарядовом состоянии +2 (кратчайшее расстояние  $R_{\text{Mn-O}}=2.149$  Å и  $R_{\text{Co-O}}=2.040$  Å; расстояния  $R_{\text{Mn-Ti1}}=3.152$  Å,  $R_{\text{Mn-Ti2}}=3.627$  Å и  $R_{\text{Co-Ti1}}=3.094$  Å). При этом примесный ион имеет магнитный момент  $5\mu_B$  (Mn) и  $3\mu_B$  (Co).

Расчеты электронной структуры различных Co-содержащих дефектов показывают, что комплексы  $\text{Co}^{3+}_B - V_0$  ( $2\mu_B$ ), а также ион  $\text{Co}^{3+}_A$  и комплекс  $\text{Co}^{2+}_B - V_0$  ( $1\mu_B$ ) являются основными дефектами, свойства которых могут вызывать сильное оптическое поглощение, которое объясняет коричневый цвет образцов SrTiO<sub>3</sub>, легированных Co.

Наилучшее согласие расчетных и экспериментальных спектров для однофазного образца SrTi<sub>0.97</sub>Ni<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub>, отожженного при 1500°C, было получено в модели, в которой ионы Ni<sup>4+</sup> замещают ионы Ti<sup>4+</sup> в SrTiO<sub>3</sub> ( $R_{\text{Ni-O}}=1.914$  Å). Невысокие значения факторов Дебая-Уоллера для первой и второй координационных сфер позволяют исключить возможность смещения замещающих атомов Ni из узлов B и исключить возможность искажения кислородных октаэдров вокруг примесных атомов. Анализ спектров EXAFS позволил нам точно установить состав второй фазы (NiTiO<sub>3</sub>), выделяющейся в двухфазных образцах.

Хотя положение края поглощения в спектрах XANES для образцов, легированных примесью Fe, почти не зависело от условий приготовления образцов, форма спектров в области 7130–7140 eV выше края поглощения зависела от температуры отжига и не зависела от отклонения от стехиометрии. Анализ спектров EXAFS показал, что примесные атомы Fe, замещающие атомы Ti, занимают центральные позиции в решетке, а межатомные расстояния меняются от 1.927 Å до 1.952 Å при увеличении температуры отжига. Учитывая результаты [4], можно заключить, что атомы Fe находятся преимущественно в состоянии +4 в образцах, отожженных при 1100°C (магнитный момент  $4\mu_B$ ), и в состоянии +3 в образцах, отожженных при 1500°C (магнитный момент  $5\mu_B$ ).

Показано, что методика XAFS в сочетании с расчетами из первых принципов является весьма плодотворным подходом для изучения структуры примесных дефектов в кристаллах. Исследования структуры XAFS могут быть использованы для определения отношения концентраций атомов Mn и Co, занимающих разные кристаллографические позиции в решетке. Перераспределением примесных атомов между двумя узлами можно управлять, изменяя условия получения образцов: температуру отжига и отклонение состава образца от стехиометрии.

1. J.F. Scott. *ISRN Materials Science*, Article ID 187313 (2013).
2. A. Tkach, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin. *Acta Materialia* **54**, 5385 (2006).
3. А.И. Лебедев, И.А. Случинская, А. Ерко, В.Ф. Козловский. *Письма ЖЭТФ* **89**, 545 (2009).
4. C. Lenser, A. Kalinko, A. Kuzmin *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20779 (2011).